# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月22日

REC'D 0 5 MAR 2004

WIPO

PCT

出願番号 Application Number:

特願2003-014090

[ST. 10/C]:

[JP2003-014090]

出願人 Applicant(s):

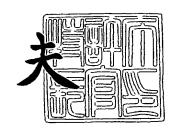
日東電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月19日

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11022

【提出日】 平成15年 1月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明の名称】 燃料電池

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社

内

【氏名】 長沢 徳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社

内

【氏名】 阿部 正男

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】

要

### 【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又はこれを含む合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなることを特徴とする燃料電池。

#### 【請求項2】

プロトン供給性物質が

- (a) プロトン酸と
- (b) プロトン酸と塩基性化合物との塩と
- (c) プロトン酸でドープされた導電性高分子組成物 とから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の燃料電池。

### 【請求項3】

プロトン酸が鉱酸又はポリマー酸である請求項2に記載の燃料電池。

### 【請求項4】

プロトン酸と塩を形成する塩基性化合物が分子中に塩基性基を有するポリマーである請求項2に記載の燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、詳しくは、電極触媒として、白金 又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに供給する燃料とし て、一酸化炭素を含む改質水素を用いながら、一酸化炭素による上記電極触媒 の被毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池に



### [0002]

## 【従来の技術】

近年、固体高分子電解質膜を挟んで、白金を担持させたアノードとカソードとを配設して、電極/固体電解質膜/電極構造とし、内側に流路を形成した一対の集電体にて上記電極/固体電解質膜/電極構造の両側を挟み、上記集電体の二つの流路にそれぞれ燃料及び酸素を供給して発電するようにした燃料電池が開発されている。更に、このような燃料電池を積層したり、又は平面的に接続して、電圧、出力を向上させて、システムに組み込むことについても研究されている。

# [0003]

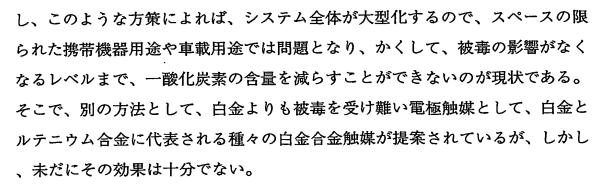
このような燃料電池は、クリーンで且つ高効率であり、更に、従来の二次電池のように長時間の充電が不要であって、燃料を供給し続ければ、実質的に連続して用いることができるという特徴から、種々の用途、特に、電気自動車用電源、家庭用分散型電源、携帯機器用電源等として注目されている。

#### [0004]

一方、アノードに供給する燃料としては、代表的なものとして、純水素や、 改質触媒を用いてアルコール類や炭化水素類等の燃料から生成させた水素(以 後、改質水素ということがある。)等の気体燃料、メタノール、ジメチルエー テル、エチレングリコール、多価アルコール等と水との混合液体燃料等が検討 されているが、課題も残されている。即ち、一般に、液体燃料を用いる燃料電 池は出力が低く、一方、気体燃料を用いる燃料電池は、貯蔵、運搬の点で体積 エネルギー密度が低い。

#### [0005]

そこで、燃料電池本体だけでなく、改質器をもシステムに搭載して、液体燃料から改質水素を発生させながら、同時に発電する方法が提案されている。しかし、改質水素には、改質反応によって発生する一酸化炭素が残留しており、これが白金触媒を被毒して、燃料電池の出力を低下させるという問題がある。このため、一酸化炭素を除去する装置を改質器に付加する方策もあるが、しか



### [0006]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電極触媒として、白金又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに改質水素を燃料として供給する固体高分子型燃料電池料における上述した問題を解決するためになされたものであって、改質水素に含まれる一酸化炭素による電極触媒の被毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

### [0007]

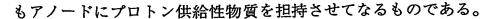
# 【問題を解決するための手段】

本発明によれば、プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又はこれを含む合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなることを特徴とする燃料電池が提供される。

#### [0008]

#### 【発明の実施の形態】

本発明による燃料電池は、導電性多孔質基材上に白金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを含む電極触媒層を担持させてなるカソードと導電性多孔質基材上に白金又はこれを含む合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを含む電極触媒層を担持させてなるアノードとをプロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで配設してなり、上記カソードとアノードのうち、少なくと



### [0009]

このように、カソード及びアノードは、導電性多孔質基材上に電極触媒層を 形成してなるものであり、電極触媒層は、例えば、上記貴金属微粒子を担持さ せたカーボンブラック粉末、導電助剤としてのカーボンブラック粉末、これら を結着させる結着剤及び電気化学反応によって発生するプロトンの伝導体とな るプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーからなる。

### [0010]

特に、本発明によれば、カソードは、導電性多孔質基材上に白金とプロトン 伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードは、導電性多孔 質基材上に白金又はこれを含む合金(例えば、白金ールテニウム合金)とプロ トン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、少なくともアノード にはプロトン供給性物質を担持させたものである。

### [0011]

従って、カソードは、例えば、次のようにして製造される。即ち、白金微粒子を担持させた導電性カーボンブラック粉末と導電助剤としてのカーボンブラックを適宜の結着剤(例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂のNーメチルー2ーピロリドン溶液やデュポン社製のナフィオン(登録商標)のようなパーフルオロスルホン酸樹脂溶液)を用いてペーストとし、これを導電性多孔質基材(例えば、東レ(株)製カーボンペーパー)上に塗布し、加熱、乾燥させた後、更に、その上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマー(例えば、デュポン社製のナフィオン)の溶液を塗布し、加熱、乾燥させることによって、カソードを得ることができる。しかし、本発明において、カソードの製造方法は、特に限定されるものではない。

#### [0012]

アノードも、同様に、次のようにして製造される。即ち、白金又は白金合金 の微粒子を担持させた導電性カーボンブラック粉末と導電助剤としてのカーボ ンブラックを上述したような適宜の結着剤を用いてペーストとし、これを上述 したような導電性多孔質基材上に塗布し、加熱、乾燥させた後、これに、例え

ば、プロトン供給性物質の溶液を含浸させ、加熱、乾燥させ、その後、更に、 その上に上述したようなプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーの溶液を塗 布し、加熱、乾燥させることによって、プロトン供給性物質を有するアノード を得ることができる。しかし、アノードの製造方法は、アノードがプロトン供 給性物質を有する限りは、特に、限定されるものではない。

#### [0013]

本発明において、上記プロトン供給性物質は、

- (a) プロトン酸と
- (b) プロトン酸と塩基性化合物との塩と
- (c) プロトン酸でドープされた導電性高分子組成物 とから選ばれる少なくとも1種である。

#### [0014]

ここに、上記プロトン酸は、鉱酸でも、有機酸でもよく、要すれば、プロトンを解離し、放出することができるものであればいずれでもよく、鉱酸として、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、過塩素酸、臭素酸、硝酸、ホウ酸、ヨウ素酸、フッ酸、リンフッ化水素酸、ホウフッ化水素酸等を例示することができるが、しかし、鉱酸はこれらに限定されるものではない。

#### [0015]

他方、有機酸としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、脂環式等の有機カルボン酸であって、一塩基酸でもよく、多塩基酸でもよく、更に、このような有機酸は、水酸基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。従って、かかる有機酸の具体例として、例えば、酢酸、酪酸、ペンタデカフルオロオクタン酸、ペンタフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジカロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノブロモ酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸、蟻酸、シュウ酸、安息香酸、mーブロモ安息香酸、pークロロ安息香酸、mークロロ安息香酸、oーニトロ安息香酸、2,4ージニトロ安息香酸、3,5ージニトロ安息香酸、ピクリン酸、oークロロ安息香酸、pーニトロ安息香酸、mーニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、pーシアノ安息香酸、mーシアノ安息香

### [0016]

また、本発明において、有機酸は、スルホン酸基又は硫酸基を有するものであってもよい。このような有機酸としては、例えば、アミノナフトールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、キシレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、1ープロパンスルホン酸、1ープタンスルホン酸、1ーペプタンスルホン酸、1ーノナンスルホン酸、1ーデカンスルホン酸、1ードデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、pートルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等を挙げることができる。

### [0017]

更に、本発明において、有機酸は、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基 又は硫酸基を有するポリマー、即ち、ポリマー酸であってもよく、特に、スルホン酸基又は硫酸基を有するポリマー酸が好ましい。そのようなポリマー酸として、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化スチレンーブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリー2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂等を挙げることができる。

#### [0018]

本発明によれば、プロトン供給性物質は、上述したようなプロトン酸と塩基性化合物とからなる塩であってもよい。ここに、上記塩基性化合物は、水酸基イオンやアルコキシイオンのように負電荷を有するものは、プロトン酸と中和



して、プロトンが消失するので好ましくない。本発明によれば、上記塩基性化合物は、電荷をもたず、非共有電子対を有して、塩基性を示すものが好ましく、従って、そのような塩基性化合物としては、有機アミンや含窒素複素環化合物が好ましく、具体的には、例えば、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピペリジンのような脂肪族又は脂環式アミン化合物、アニリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、トルイジンのような芳香族アミン、ピリジンやイミダゾール等のような含窒素複素芳香環化合物等を挙げることができる。

# [0019]

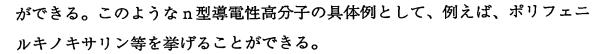
また、プロトン酸と塩を形成する塩基性化合物は、ポリマーであってもよい。そのようなポリマーとしては、分子中にアミノ基のような塩基性基を有するもの、即ち、ポリマー塩基が好ましい。従って、そのようなポリマー塩基のポリマー主鎖は、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、縮合複素環ポリマー等、特に、制約を受けるものではない。

### [0020]

本発明において、、上記ポリマー塩基の具体例として、例えば、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリキノリン等を挙げることができる。このほか、芳香環に塩基性基、例えば、アミノ基を有するポリマー塩基は、分子中に芳香環を有するポリマーの芳香環を常法に従って混酸等のニトロ化試薬にてニトロ化した後、従来より知られている種々の方法によってニトロ基をアミノ基に還元することによって容易に得ることができる。

### [0021]

更に、本発明によれば、プロトン供給性物質は、プロトン酸でドープされた 導電性高分子組成物であってもよい。このような導電性高分子としては、プロトン酸を放出できるものとして、例えば、p型導電性高分子を酸化型とし、これをプロトン酸ドープしたものが好ましく用いられる。具体的には、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリ(oーフェニレンジアミン)、ポリピロール、ポリインドール等を挙げることができる。n型導電性高分子は、これをプロトン酸の存在下に電解還元して、プロトン酸をドープしたものを用いること



### [0022]

特に、本発明によれば、燃料電池の長期にわたる使用においても、電極からのプロトン供給性物質の散逸を抑制するために、プロトン供給性物質がポリマーを含むことが好ましく、例えば、プロトン酸としてポリマー酸や導電性高分子組成物を用いることや、また、プロトン酸とポリマー塩基との塩をプロトン供給性物質として用いることが望ましい。

#### [0023]

本発明によれば、このようなプロトン供給性物質は、少なくともアノードに担持される。本発明によれば、アノードへの担持量は、白金又はこれを含む合金のカーボンペーパー上への担持量100重量部に対して、通常、10~1000重量部の範囲である。白金又はこれを含む合金のカーボンペーパー上への担持量100重量部に対して、アノードへのプロトン供給性物質の担持量が10重量部よりも少ないときは、一酸化炭素に対するアノードの被毒の抑制効果が十分にみられず、他方、10000重量部よりも多いときは、燃料電池システムの配管やセル等の金属部分の腐食等の不都合が生じるので好ましくない

# [0024]

本発明による燃料電池においては、プロトン伝導性イオン交換電解質膜には、従来の固体高分子膜型電池に用いられているようなパーフルオロスルホン酸樹脂からなる陽イオン交換膜、例えば、ナフィオン(登録商標)が好適に用いられるが、しかし、これに限定されるものではない。従って、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂からなる多孔質膜に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を含浸させたものや、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜や不織布に上記ナフィオンや他のイオン伝導性物質を担持させたものでもよい。但し、本発明において、プロトン伝導性イオン交換電解質膜は、プロトン供給性物質には含まれないものとする。

#### [0025]

本発明による燃料電池においては、カソードに酸素が気体で供給され、アノードに一酸化炭素を含む水素が気体で供給される。上記酸素は、空気であってもよい。また、一酸化炭素を含む水素としては、例えば、改質触媒を用いてアルコール類や炭化水素類等の燃料から生成させた改質水素が好ましく用いられる。特に、本発明による燃料電池においては、一酸化炭素を10~5000ppmの範囲で含む改質水素を燃料としても、アノードの電極触媒の被毒をよく抑制して、長期間にわたって、高い出力を得ることができる。

#### [0026]

改質水素を製造する方法は、既によく知られており、例えば、メタノールの 改質であれば、改質触媒を用いてメタノールを水蒸気改質すると共に、一酸化 炭素改質を行って、水素と二酸化炭素を得ることができる。このようなメタノ ールの改質による改質水素は、尚、多くの一酸化炭素を含むので、一酸化炭素 を選択的に二酸化炭素に接触酸化すれば、一酸化炭素を数百ppmまで低減す ることができる。しかし、本発明において、粘着力として用いる一酸化炭素を 含む水素の由来は、特に限定されるものではない。

#### [0027]

また、本発明による燃料電池の作動温度は、通常、0  $\mathbb{C}$ 以上であり、15  $\sim$  120  $\mathbb{C}$  の範囲が好ましく、特に、30  $\sim$  100  $\mathbb{C}$  の範囲が好ましい。作動温度が高すぎるときは用いる材料の劣化や剥離等が起こるおそれがある。

#### [0028]

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何 ら限定されるものではない。

#### [0029]

#### 実施例 1

白金を20重量%担持させた導電性カーボンブラック粉末(米国エレクトロケム社製EC-20-PTC)180mg、導電性カーボンブラック36mg、ポリフッ化ビニリデン24mg及びN-メチル-2-ピロリドン940mgを乳鉢にて混合して、ペーストとした。このペーストの一部を2.3cm角の

カーボンペーパー(東レ (株) 製TGP-H-90、膜厚260 $\mu$ m)の片面上に塗布し、80 $\mathbb C$ で60分間加熱して、乾燥させた。この白金担持カーボンペーパーにおいて、固形分担持量は20mgであり、そのうち、白金の担持量は3mgであった。次いで、この白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーであるナフィオン(登録商標)の5重量%アルコール系溶液(アルドリッチ社製)を塗布し、80 $\mathbb C$ で30分間、加熱し、乾燥させて、カソードとした。

# [0030]

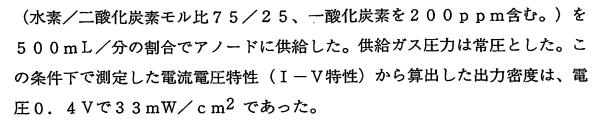
次に、上記と同様に作製した白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上に脱ドープ状態のポリフェニルキノキサリンのmークレゾール溶液を滴下し、80℃で120分間加熱して、乾燥させた。この白金担持カーボンペーパーにおいて、ポリフェニルキノキサリンの担持量は1mgであった。このようにして、白金担持カーボンペーパーの白金担持表面の上にポリフェニルキノキサリンを担持させ、更にその上にナフィオンの5重量%アルコール系溶液(アルドリッチ社製)を塗布し、80℃で30分間加熱して、乾燥させた。このようにして得られた電極を白金線に固定し、6M硫酸水溶液中にて、一0.2 V(対SCE)で30分間電解還元し、ポリフェニルキノキサリンを n型ドーピングして、硫酸を担持させた後、窒素雰囲気下、80℃で60分間加熱し、乾燥して、アノードとした。

# [0031]

このようにして得られたカソードとアノードとの間にプロトン伝導性イオン 交換電解質膜として酸型ナフィオン膜(デュボン社製ナフィオン112)を置 き、金型を用いて、窒素雰囲気中、温度135℃の条件下、ホットプレスにて 加熱加圧して、電極ープロトン交換膜接合体を得、これを用いて試験用の単層 の燃料電池セルを組み立てた。

#### [0032]

この燃料電池セルを燃料電池評価装置(東陽テクニカ(株)製)に組み込み 、セル温度70℃とし、加湿器温度70℃で酸素ガスを500mL/分の割合 でカソードに供給すると共に、加湿器温度70℃で水素/二酸化炭素混合ガス



[0033]

### 実施例2

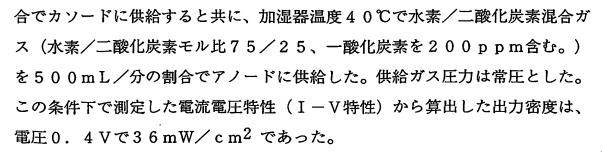
白金ールテニウム合金(白金/ルテニウム重量比2/1)を30重量%担持させた導電性カーボンプラック粉末(米国エレクトロケム社製EC/20/10-PT/RU)120mg、導電性カーボンプラック96mg、ポリフッ化ビニリデン24mg及びN-メチル-2-ピロリドン940mgを乳鉢にて解砕混合して、ペーストとした。このペーストの一部を実施例1と同じ2.3cm角のカーボンペーパーの片面上に塗布し、80℃で60分間加熱して、乾燥させた。この白金ールテニウム合金担持カーボンペーパーにおいて、固形分の担持量は20mgであり、そのうち、白金ールテニウム合金の担持量は3mgであった。次いで、この白金ールテニウム合金担持カーボンペーパーの白金ールテニウム合金を担持させた表面の上にプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーであるナフィオン(登録商標)の5重量%アルコール系溶液(アルドリッチ社製)を塗布し、80℃で30分間、加熱し、乾燥させた後、室温下で4M硫酸水溶液に30分間浸漬し、その後、80℃で60分間加熱し、乾燥させて、アノードとした。

### [0034]

このようにして得られたアノードと上記実施例1と同様にして得られたカソードとの間に酸型ナフィオン膜(デュボン社製ナフィオン112)を置き、金型を用いて、温度135℃の条件下、ホットプレスを用いて、加熱加圧して、電極ープロトン交換膜接合体を得、これを用いて、試験用の単層の燃料電池セルを組み立てた。

### [0035]

この燃料電池セルを、燃料電池評価装置(東陽テクニカ(株)製)に組み込み、セル温度40℃とし、加湿器温度40℃で酸素ガスを500mL/分の割



[0036]

#### 比較例1

アノードの製造に際して、ポリフェニルキノキサリンを担持させず、n型ドーピングのための6 M硫酸水溶液中での電解還元を行わなかった以外は、実施例1 と同様にして、試験用の単層の燃料電池セルを組み立て、実施例1 と同じ条件下に電流電圧特性(I-V特性)を測定した。その結果、出力密度は、電圧0.4 Vで9 mW/c m2 であった。

[0037]

#### 比較例2

[0038]

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させることによって、アノードが電極触媒として白金や白金ールテニウム合金を有する場合においても、そのようなアノードに一酸化炭素を含む水素を燃料として供給しても、アノードの電極触媒は被毒が抑制されて、高い出力を有する燃料電池を得ることができる。



### 【書類名】要約書

#### 【要約】

【課題】電極触媒として、白金又は白金合金を担持させたアノードを有し、このアノードに供給する燃料として、一酸化炭素を含む改質水素を用いながら、一酸化炭素による上記電極触媒の被毒を抑制して、高い出力を発現することができる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性イオン交換電解質膜を挟んで、カソードとアノードとを配設し、上記カソードに酸素を供給し、上記アノードに一酸化炭素を含む水素を供給する燃料電池において、カソードが導電性多孔質基材に白金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなり、アノードが導電性多孔質基材に白金又はこれを含む合金とプロトン伝導性イオン交換電解質ポリマーを担持させてなると共に、少なくともアノードにプロトン供給性物質を担持させてなる燃料電池。

【選択図】なし

特願2003-014090

出願人履歷情報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月31日

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社